

УДК 665.77:665.64:665.6-404:(543.54+543.51)

СОСТАВ ФРАКЦИИ МАСЕЛ ПРОДУКТОВ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО АКВАТЕРМОЛИЗА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА

В.Р. Антипенко

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Методом хроматомасс-спектрометрии получена информация о составе и относительном содержании алканов, алкенов, стеранов и прегнанов, гопанов и хейлантанов, моно-, би-, три- и тетрациклических ароматических углеводородов, би-, три- и тетрациклических серосодержащих ароматических соединений в маслах продуктов акватермолиза высокосернистого природного асфальтита в проточном реакторе в интервале температур 200...575 °С.

Ключевые слова:

Природный асфальтит, неизомерический акватермолиз, проточный режим, жидкие продукты, масла, состав, общие черты и особенности.

Key words:

Natural asphaltite, non-isothermal aquathermolysis, flowing regime, liquid products, oils, composition, generalities and peculiarities.

Введение

Ранее в наших статьях [1, 2] изучен состав продуктов, полученных из высокосернистого природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области при его конверсии в условиях неизомерического акватермолиза в проточном реакторе при давлении 15 МПа и температурах до 575 °С. Установлено, что начиная со 175...200 °С происходит деструкция компонентов асфальтита, приводящая к образованию газов, жидких (нефти) и нерастворимых (карбено-карбонидов) продуктов с суммарным выходом 27,97, 33,64 и 38,41 мас. %, соответственно. В жидких продуктах конверсии по сравнению с исходным асфальтитом повышено содержание масел. При температурах 475 °С и выше оно составляет 70...80 мас. %. Содержание асфальтенов, напротив, понижено. Соотношение бензольных и спирто-бензольных смол существенно меняется в пользу последних. Они обогащены по данным ИК-спектрометрии кислородсодержащими функциональными группами. Показано, что относительное содержание высокомолекулярных ($>C_{20}$) n-алканов в маслах продуктов конверсии до 325 °С выше, а при 350...575 °С ниже, чем в маслах исходного асфальтита. Начиная с температуры 400 °С, в составе продуктов конверсии присутствуют α -олефины. Состав других углеводородных и гетероорганических соединений не был изучен.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей изменения группового и индивидуального составов компонентов масляной фракции жидких продуктов, полученных из природного асфальтита при разных температурах его акватермолиза в проточном реакторе.

Экспериментальная часть

Методика проведения неизомерического акватермолиза природного асфальтита, описание установки, процедуры выделения и разделения продуктов конверсии представлены в наших предыдущих работах [1, 2]. Акватермолиз асфальтита про-

водился в неизомерическом режиме в проточном реакторе при давлении 15 МПа и температурах до 575 °С. Вынесенные из реактора продукты конверсии конденсировались в холодильнике. Отбор жидких продуктов осуществлялся с шагом в 25 °С начиная с 200 °С. Из них путем сочетания экстракции и колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК была выделена фракция масел.

Масла жидких продуктов конверсии (М200–М575), вынесенных из реактора при разных температурах акватермолиза, так же как масла исходного асфальтита (МАИ), были проанализированы на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu QP 5050A»: программированный подъем температуры от 80 до 290 °С со скоростью 2 град/мин и затем в течении 25 мин при конечной температуре, кварцевая капиллярная колонка DB-5-MS+D6, 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм с диметилполисилоксановой фазой толщиной 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. На основе хроматограмм по полному ионному току с использованием набора характеристических ионов (табл. 1) были реконструированы масс-хроматограммы и масс-фрагментограммы некоторых классов соединений. В большинстве случаев регистрировались полные масс-спектры хроматографических пиков для более надежной их идентификации, в том числе с использованием электронных библиотек спектров (NIST v 2.0a и NIST 21, NIST 107, WILEY 229).

Полученные масс-хроматограммы и масс-фрагментограммы перечисленных типов соединений в каждом образце были сопоставлены по суммарным площадям идентифицированных пиков. При этом использовались поправочные коэффициенты, которые определялись по библиотекам масс-спектров как отношение суммарной интенсивности десяти наиболее интенсивных пиков в масс-спектре к интенсивности характеристического иона. Это дало возможность проследить закономерности изменения группового и индивидуального состава

компонентов масел при увеличении температуры акватермолиза. Обобщенные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1. Перечень идентифицированных соединений и отношение масса/заряд (m/z) характеристичных ионов

Соединения	m/z характеристичных ионов
Изопреноиды, n -алканы	57
Алкены (α -олефины)	55
Терпаны (хейлантаны и гопаны)	191
Стераны и прегнаны	217
Алкилбензолы	133, 119, 105, 91
Нафталины	128, 142, 156, 170, 184
Фенантрены, антрацены	178, 192, 206, 220
Флуорантен, пирен	202
Хризен, бензо[а]антрацен	228
Бензотиофены	161
Дибензотиофены	184, 198, 212, 226
Бензо[б]нафтотиофены	234
Аценафто[1,2-с]тиофен	208

Результаты и их обсуждение

Все перечисленные в табл. 1 типы соединений за исключением α -олефинов присутствуют в маслах продуктов акватермолиза асфальтита, полученных в интервале температур 225...575 °С (М225–М575). В М200 не были обнаружены гопаны, стераны, нафталины и бензотиофены, по-видимому, из-за их очень низкого относительного содержания во фракции. Наличие α -олефинов характерно только для продуктов, образующихся в интервале температур 400...575 °С. Их относительное содержание в масляной фракции достигает максимума при 475 °С, которая по данным [1, 2] соответствует температуре максимальной генерации нефти из асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области. Как следует из табл. 2, во всем температурном интервале в маслах продуктов акватермолиза преобладают (50,34...89,90 отн. %) алифатические соединения, то есть смесь алканов и α -олефинов. Наименьшее содержание (0,05...0,87 отн. %) почти во всех случаях характерно для тетрациклических ароматических углеводородов (ПАУ-4 – сумма флуорантена, пирена, хризена и бензо[а]антрацена) и для тетрациклических серосодержащих ароматических соединений (0,08...0,94 отн. %) – сумма аценафто[1,2-с]тиофена и трех изомеров бензо[б]нафтотиофена).

Из полученных результатов следует, что относительное содержание различных типов соединений в продуктах, полученных при разных температурах, во всех случаях изменяется полиэкстремально. Первый максимум для большинства соединений соответствует температуре 250 °С. В случае нафталинов и бензо[б]тиофенов положение первого максимума сдвинуто в область более высоких температур (275...300 °С). Второй максимум наблюдается в области температур 350...450 °С. Для некоторых типов соединений (гопанов, стеранов, алкил-

бензолов, нафталинов, фенантронов, ПАУ-4, дибензотиофенов, тетрациклических серосодержащих ароматических соединений) также наблюдается область третьего максимума при температурах 500...525 °С. Наконец, следует отметить, что наибольшее суммарное содержание алканов и α -олефинов (89,90 отн. %) наблюдается при 575 °С. Однако, даже при этой температуре смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) асфальтита генерируют полный набор соединений, содержащихся в составе МАИ. Следовательно, эти соединения, за исключением α -олефинов присутствуют в качестве структурных фрагментов в смолах и асфальтенах.

Таблица 2. Относительное содержание различных типов соединений в маслах исходного асфальтита и жидких продуктов его неизотермического акватермолиза в проточном реакторе, отн. %

Соединения	Наименование образцов	
	МАИ	М200–М575
Алканы	83,69	50,34...84,08
α -Олефины	0	(5,22...14,10)*
Алканы+ α -олефины	83,69	50,34...89,90
Гопаны	1,94	(0,37...2,53)**
Стераны	0,86	(0,19...1,99)**
Алкилбензолы	5,02	1,35...9,25
Нафталины	0,31	(0,19...1,37)**
Фенантрены	0,71	0,57...3,64
Бензо[б]тиофены	2,56	(0,98...5,24)**
Дибензотиофены	4,80	2,72...29,58
БНТ+АНТ	0,03	0,08...0,94
ПАУ-4	0,08	0,05...0,87

МАИ – масла исходного асфальтита. М200–М575 – масла, выделенные из жидких продуктов акватермолиза. *Для М400–М575. **Для М225–М575. БНТ – бензо[б]нафтотиофены, АНТ – аценафто[1,2-с]тиофена. ПАУ-4 – сумма флуорантена, пирена, хризена и бензо[а]антрацена.

Увеличение температуры акватермолиза приводит к появлению в составе полученных продуктов соединений, которые отсутствовали в МАИ или присутствовали в них в относительно низкой концентрации. Появление в высокой концентрации в продуктах акватермолиза при 400...425 °С антрацена и 2-метилантрацена, а при 475 °С – n -алкилбензолов, свидетельствует о наличии этих соединений в «связанном» виде в качестве структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов. С учетом эффекта ароматизации дигидроантрацена в сверхкритической воде, обнаруженного в [3], источником антраценовых структур в продуктах конверсии также могут являться дигидроантраценовые фрагменты молекул САВ. Наконец, изменение в пользу 2-метилфенантрена соотношения между различными изомерами метилфенантрена, которое наблюдается при увеличении температуры акватермолиза, может объясняться не только общепринятыми представлениями об эффекте изомеризации при повышенных температурах [4], но и отражать относительное содержание соответствующих фрагментов в структуре САВ.

Ранее [5, 6] нами был выявлен ряд особенностей состава моноциклических ароматических

углеводородов в МАИ. Они заключались, во-первых, в преобладании тетразамещенных структур (1-алкил-2,3,6-триметилбензолов) над три-, ди- и монозамещенными структурами. Вторая особенность состава заключалась в том, что дизамещенные структуры представлены преимущественно орто-изомерами. В-третьих, впервые в составе природных битумов нами был идентифицирован полный набор изомеров фенилалканов состава C_{17} – C_{19} . При этом их содержание явно превышало содержание н-алкилбензолов, которые обычно преобладают в нефтях. В маслах продуктов акватермолиза преобладание фенилалканов среди монозамещенных алкилбензолов характерно вплоть до температуры 475 °С, хотя появление гомологов н-алкилбензолов уже заметно. В М575 последние явно преобладают над фенилалканами. Единственным источником н-алкилбензолов в высокотемпературных продуктах являются САВ асфальтита.

Для алкилтолуолов ($m/z=105$) появление в небольших концентрациях мета- и пара-изомеров, являющихся продуктами изомеризации орто-алкилтолуолов [7], наблюдается только при температуре 475 °С и выше. Наконец, при повышении температуры меняется групповой состав алкилбензолов (табл. 3). Относительное содержание тетразамещенных бензолов существенно уменьшается. Содержание остальных типов алкилбензолов возрастает. Что, по-видимому, отражает их относительное содержание в качестве структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов.

Как следует из табл. 2, в МАИ и М200–М575 идентифицированы незамещенные ПАУ-4 (флуорантен, пирен, хризен, бензо[а]антрацен) и тетрациклические ароматические серосодержащие соеди-

нения (аценафто[1,2-с]тиофен, изомеры бензо[б]нафтотиофена). Содержание этих соединений в маслах продуктов акватермолиза всегда больше, чем в МАИ и максимально в М525. Положение их пиков на масс-хроматограммах по сравнению с пиками соответствующих незамещенных трициклических соединений представлено на рис. 1. Из него видно, что содержание незамещенных тетрациклических соединений соизмеримо с содержанием соответствующих трициклических аналогов.

Таблица 3. Относительное содержание различных типов алкилбензолов в маслах исходного асфальтита и некоторых продуктов его неизотермического акватермолиза (в % на сумму алкилбензолов)

Образец	МАБ	ДАБ	ТАБ	ТеАБ
МАИ	13,6	24,4	21,7	40,3
М400	23,0	25,2	19,5	32,3
М475	26,5	25,7	30,4	17,4
М575	20,4	30,0	36,4	13,3

МАБ, ДАБ, ТАБ, ТеАБ – моно-, ди-, три- и тетразамещенные алкилбензолы.

Практически для всех типов полициклических гомо- и гетероароматических соединений (фенантронов, нафталинов, бензотиофенов, дибензотиофенов) соотношение высокомолекулярных гомологов к низкомолекулярным постепенно нарастает до некоторого предела, а затем начинает заметно снижаться. Это частично иллюстрируется на рис. 2. Из полученных результатов следует, что самые низкие значения этих соотношений у дибензотиофенов и фенантронов характерны для продуктов, полученных в интервале температур 475...575 °С. Из рис. 2 видно, что снижается не только доля гомологов ди-

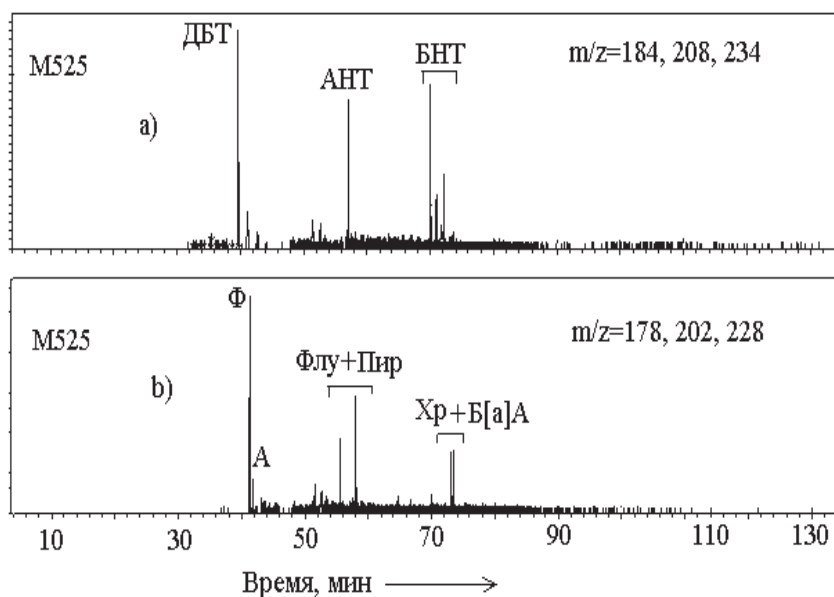


Рис. 1. Масс-хроматограммы незамещенных три- и тетрациклических серосодержащих ароматических соединений (а) и ароматических углеводородов (б) в маслах продуктов акватермолиза асфальтита, полученных при 525 °С. ДБТ – дибензотиофен ($m/z=184$); АНТ – аценафто[1,2-с]тиофен ($m/z=208$); БНТ – изомеры бензо[б]нафтотиофена ($m/z=234$); Флу – флуорантен ($m/z=202$); Пир – пирен ($m/z=202$); Ф – фенантрен, А – антрацен ($m/z=178$); Хр – хризен ($m/z=228$); Б[а]А – бензо[а]антрацен ($m/z=228$)

бензотиофена, но и отношение более алкилированных гомологов к метилдибензотиофену.

Бензо[*b*]тиофены в МАИ и маслах продуктов акватермолиза содержат от 2 (C_2 -БТ) до 15 (C_{15} -БТ) атомов углерода в алкильных заместителях. В высокотемпературных продуктах (М475–М575) заметно снижается доля высокомолекулярных (C_5 – C_{15})-БТ гомологов и возрастает доля низкомолекулярных (C_2 – C_4)-БТ гомологов. Перечисленные закономерности, скорее всего, обусловлены возрастанием роли процессов крекинга алкильных цепей при температурах 475...575 °С.

В МАИ содержание высоко- и низкомолекулярных тетрациклических нафенов, (стеранов и прегнанов, соответственно) сопоставимо. С увеличением температуры отбора продуктов акватермолиза доля высокомолекулярных гомологов (C_{27} – C_{29}) резко снижается и в М575 преобладают прегнаны состава C_{21} и C_{22} . Можно было предположить, что увеличение относительного содержания прегнанов обусловлено разрывом алкильной цепи в стеранах, но этому предположению противоречит факт явного преобладания прегнанов в продуктах акватермолиза, полученных при относительно низких температурах. Вероятно, прегнаны преобладают среди структурных фрагментов, содержащихся в молекулах САВ асфальтита.

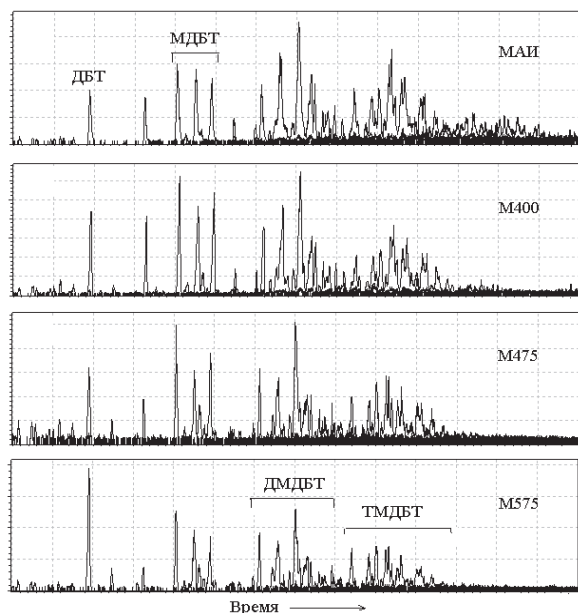


Рис. 2. Масс-хроматограммы масел исходного асфальтита и продуктов его акватермолиза при различных температурах по ионам с $m/z=184, 198, 212, 226$ (дибензотиофены). ДБТ, МДБТ, ДМДБТ, ТМДБТ – дибензотиофен и его (C_1 – C_3) – гомологи соответственно

Характер изменения состава пентациклических нафенов – гопанов заключается в резком увеличении в высокотемпературных продуктах относительного содержания гопанов состава C_{27} , а также в заметном снижении в них относительного содержания гомогопанов состава C_{31} – C_{35} . Однако, следует отметить, что во всем температурном интервале изменение названных параметров носит полиэк-

стремальный характер, что, скорее всего, свидетельствует о наложении процессов генерации гопанов из САВ и термического крекинга образовавшихся соединений. Преимущественная генерация изомера T_m среди гопанов состава C_{27} свидетельствует о более низкой термической зрелости [8] «связанных» форм гопанов по сравнению с гопанами, содержащимися в МАИ. Наконец, зависимость относительного содержания трициклических нафенов (хейлантанов) от температуры процесса также носит полиэкстремальный характер.

Заключение

Методом хроматомасс-спектрометрии в маслах жидких продуктов акватермолиза высокосернистого природного асфальтита в проточном реакторе при давлении 15 МПа в интервале температур 200...575 °С идентифицированы алканы, стераны и прегнаны, гопаны и хейлантаны, моно-, ди-, три- и тетрациклические ароматические углеводороды, ди-, три- и тетрациклические серосодержащие ароматические соединения. При 400...425 °С в продуктах акватермолиза появляются антрацен и 2-метилантрацен, а при 475 °С – *n*-алкилбензолы. Все перечисленные типы соединений присутствуют в качестве структурных фрагментов в молекулах смол и асфальтенов. Наличие алкенов (α -олефинов) характерно только для продуктов, образующихся при температурах 400...575 °С.

Во всем температурном интервале в маслах продуктов акватермолиза преобладают алифатические соединения. Наименьшее содержание почти во всех случаях характерно для тетрациклических ароматических углеводородов и тетрациклических серосодержащих ароматических соединений.

Относительное содержание различных типов соединений в продуктах, полученных при разных температурах, во всех случаях изменяется полиэкстремально.

Для, нафталинов, фенантронов, бензо[*b*]тиофенов, дибензотиофенов соотношение высокомолекулярных и низкомолекулярных гомологов постепенно нарастает до некоторого предела, а затем начинает заметно снижаться. Самые низкие значения этих соотношений у дибензотиофенов и фенантронов характерны для продуктов, полученных в интервале температур 475...575 °С.

С увеличением температуры акватермолиза доля высокомолекулярных гомологов (C_{27} – C_{29}) среди стеранов явно снижается и при 575 °С они представлены, преимущественно, низкомолекулярными гомологами состава C_{21} и C_{22} .

Характер изменения состава гопанов заключается в резком увеличении в высокотемпературных продуктах относительного содержания гопанов состава C_{27} , а также в заметном снижении в них относительного содержания гомогопанов. Факт преимущественной генерации изомера T_m среди гопанов состава C_{27} свидетельствует о более низкой термической зрелости «связанных» форм гопанов по сравнению с гопанами, содержащимися в маслах исходного асфальтита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипенко В.Р., Голубина О.А. Превращение тяжелых нефтяных фракций в условиях, моделирующих термические методы повышения нефтеотдачи // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 2. — С. 174–179.
2. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Певнева Г.С., Савельев В.В. Превращение смолисто-асфальтовых веществ в условиях, моделирующих тепловые методы повышения нефтеотдачи // Нефтехимия. — 2006. — Т. 46. — № 6. — С. 419–427.
3. Houser T.J., Tiffany D.M., MacCarville M.E., Houghton M.E. Reactivity of some organic compounds with supercritical water // Fuel. — 1986. — V. 65. — № 6. — P. 827–831.
4. Radke M., Welte D.H., Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1982. — V. 46. — № 1. — P. 1–10.
5. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 5. — С. 90–96.
6. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Остроухов С.Б. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Нефтехимия. — 2007. — Т. 47. — № 3. — С. 172–180.
7. Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes in sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1995. — V. 59. — № 24. — P. 5133–5140.
8. Peters K.E., Moldovan J.M. The Biomarkers Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. — Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. — 363 p.

Поступила 20.04.2011 г.

УДК 665.6–405:543.57:(543.54+543.51)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА ФРАКЦИЙ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ УСИНСКОЙ НЕФТИ

В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, В.Н. Меленевский*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск

Узкие фракции смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения (республика Коми), полученные дробным осаждением асфальтенов и хроматографическим разделением смол, охарактеризованы методами пиролизического анализа в варианте «Rock Eval» и флэш-пиролиза (650 °C, 20 с) с хроматомасс-спектрометрическим анализом летучих продуктов в режиме «on line». Показано, что изученные образцы содержат от 2,3 до 15,3 мас. % низкомолекулярных органических соединений. Продукты флэш-пиролиза изученных образцов отличаются относительным содержанием таких типов соединений, как нормальные и изопреноидные алканы, α -олефины, циклогексаны, хейлантаны и гопаны, гопены, прегнаны и стераны, алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, а также неидентифицированных коксообразующих фрагментов.

Ключевые слова:

Усинская нефть, асфальтены, смолы, узкие фракции, флэш-пиролиз, состав летучих продуктов, общие черты и особенности.

Key words:

Usinskaiy petroleum, asphaltenes, resins, close-cut fractions, flash pyrolysis, composition of volatile products, generalities and peculiarities.

Введение

Проблема химического строения нефтяных смол и асфальтенов является важной для разработки и совершенствования технологий переработки остаточных фракций тяжелых (битуминозных) нефтей, в которых их суммарное содержание может превышать 35 мас. %.

Одним из эффективных аналитических средств получения информации о наличии, формах присутствия и относительном содержании различных структурных фрагментов в нефтяных смолисто-асфальтовых веществах (САВ) является сочетание их флэш-пиролиза с анализом летучих продуктов термической деструкции смол и асфальтенов методом хроматомасс-спектрометрии в режиме «on line». Возможности метода применительно к анализу строения асфальтенов, бензольных и спирто-

бензольных смол природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области продемонстрированы в [1]. С использованием соответствующего набора характеристичных молекулярных и фрагментных ионов показано, что для всех исходных образцов летучие продукты флэш-пиролиза при 650 °C характеризуются одинаковым набором соединений, включающем нормальные и изопреноидные алканы, α -олефины, циклогексаны, стераны, прегнаны, хейлантаны, гопаны, гопены, моно-, ди-, три- и тетразамещенные алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, что подтверждает наличие большинства перечисленных соединений в качестве структурных фрагментов в составе САВ изученного природного асфальтита. В работе [2] была проведена оценка относительного содержания раз-